

12.09.03

**INPI**INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

IB03/04108

REC'D 26 SEP 2003

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

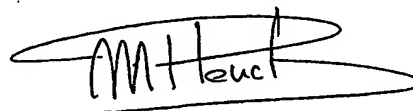
## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 18 JUL. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE  
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

# CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

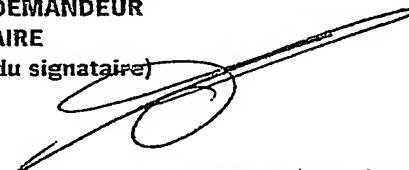
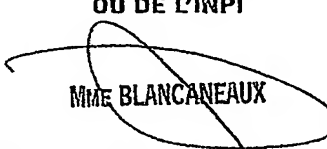
## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

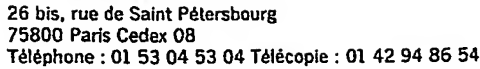
Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 190600

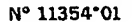
<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>13 SEPT 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0211363</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>13 SEP. 2002</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> ARMENGAUD JEUNE CABINET LEPEUDRY 43, rue de la Brèche aux Loups 75012 PARIS	
Vos références pour ce dossier (facultatif) <b>Clariant Intern. et al.10231/2</b>			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/>	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Traitement des bains de teinture par un procédé membranaire en vue de la réutilisation de l'eau et du NaCl dans le procédé.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		Société dite : CLARIANT INTERNATIONAL LTD	
Prénoms			
Forme juridique		Société de droit suisse	
N° SIREN		<input type="text"/>	
Code APE-NAF		<input type="text"/>	
Adresse	Rue	Rothausstrasse 61	
	Code postal et ville	4132	MUTTENZ
Pays		SUISSE	
Nationalité		Suisse	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

REMISE DES PIÈCES DATE <b>13 SEPT 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0211363</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 190600
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		<b>Clariant Intern. et al. 10231/2</b>	
<b>6 MANDATAIRE</b> Nom Prénom Cabinet ou Société N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		<b>ARMENGAUD JEUNE CABINET LEPEUDRY</b>	
Adresse Rue Code postal et ville N° de téléphone <i>(facultatif)</i> N° de télécopie <i>(facultatif)</i> Adresse électronique <i>(facultatif)</i>	<b>43, rue de la Brèche aux Loups 75012 PARIS</b>		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		<b>Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)</b>	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		<b>1</b>	
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  <b>LEPEUDRY Thérèse - n° 92-1152</b>		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  <b>MME BLANCANEUX</b>	



## Code de la propriété intellectuelle • Livre VI



Page suite N° . 1 . / 2 .

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI

La présente invention concerne un procédé pour le traitement des bains de teinture des fibres cellulosiques avec des colorants réactifs comprenant une préfiltration, puis une neutralisation, puis une nanofiltration et puis une osmose inverse.

### LE PROBLEME ENVIRONNEMENTAL

5 Parmi toutes les fibres qui sont teintées aujourd'hui c'est la teinture par épuisement du coton avec les colorants réactifs qui consomme le plus d'eau, qui relâche en fin de cycle les eaux les plus chargées en pollution de différente nature. La teinture par épuisement du coton avec cette classe de colorants requiert au total une dizaine de bains ce qui correspond à 70 à 150 litres d'eau au total par kilo de matière. Parmi cette  
10 dizaine de bains c'est le bain de teinture qui est le plus pollué car il contient:

- du colorant hydrolysé non fixé sur la matière. Cette quantité résiduelle est responsable de la coloration inacceptable des effluents.
- des matières organiques diverses servant de composants aux adjuvants de teinture. Leur présence est responsable de la forte DCO/DBO des  
15 effluents.
- des fibrilles de coton. Leur présence est responsable de l'augmentation des matières en suspension des effluents.
- de 30 à 100 g/l d'électrolyte en fait surtout du chlorure de sodium et du carbonate de sodium, ces deux sels sont responsables de la très forte  
20 salinité des eaux résiduelles. Aujourd'hui les normes concernant la salinité des eaux résiduelles deviennent de plus en plus sévères. Ainsi la salinité globale de la dizaine de bains mélangés entre eux et qui sont nécessaires à l'ennoblissement du coton est encore trop élevée pour permettre un rejet en rivière sans exercer un impact négatif sur la vie des êtres vivants et du  
25 plancton qui peuplent les eaux douces. Il en est de même en station où l'activité des bactéries présentes dans les boues de traitement biochimique est perturbée en présence d'électrolyte.

### L'ETAT DE LA TECHNIQUE

Aujourd'hui dans la plupart des cas tous les bains y compris celui de la teinture sont mélangés, ce qui augmente le volume total et dilue toutes les concentrations des différents polluants. Ils sont ensuite traités dans des stations de type traditionnel regroupant un traitement physico chimique, suivi par un traitement de décoloration si nécessaire pour finir par un traitement biochimique. Malheureusement la salinité des effluents à la fin d'un tel traitement est encore et de loin supérieure à 1 g/l d'électrolyte. Cette limite, relative au chlorure ou au sulfate de sodium et qui autorise ou non une teinturerie à rejeter ses eaux résiduaires en rivière, est en train de devenir dans beaucoup de pays la limite maximale autorisée pour le rejet. Comment peut on séparer efficacement et économiquement des composés somme toute dangereux de si bas poids moléculaires.

### PRINCIPE DE L'INVENTION

L'invention consiste à isoler le bain de teinture, puis de le filtrer, neutraliser, traiter par couplage nanofiltration (NF) - osmose inverse (OI), séparément en vue de récupérer la plus grande partie de l'eau du bain exempte de colorants et de produits chimiques mais avec la plus grande partie du sel introduit au départ de la teinture d'une part et d'autre part un volume minimum d'une solution aqueuse contenant les autres composés et en particulier les colorants réactifs hydrolysés. L'eau ainsi obtenue est reprise pour une nouvelle teinture. Le procédé a pour but de valoriser et de traiter un effluent de teinture, non pour être autorisé à le rejeter mais pour le réutiliser. Il en résulte des économies d'eau, d'électrolyte et une simplification du traitement des autres bains surtout en ce qui concerne la salinité totale des effluents. La partie du bain séparée durant le couplage NF-OI ayant un très faible volume mais contenant des éléments à de fortes concentrations sera au vu de son très faible volume envoyé en décharge ou en incinération.

30

### ETAT DE L'ART

Parmi les divers modes de séparation de solutés minéraux et organiques, la filtration membranaire a l'avantage d'être efficace en termes de séparation, de consommer peu d'énergie, de pouvoir être utilisée en continu et facilement automatisée, d'offrir un volume mort très faible et une surface spécifique très grande et enfin de réaliser la séparation désirée en une seule étape sans ajout de tiers corps.

35

La filtration sur membrane peut donc avantageusement remplacer des opérations biologiques ou physico chimiques plus classiques utilisées essentiellement pour le traitement d'effluents.

5

D'après Aptel *et al.* (Procédés membranaires. Proceedings de "Environnement et électricité" 1993, Paris), si l'on classe les procédés membranaires par tailles de composés à séparer, les plus couramment industrialisés sont: l'osmose inverse (OI = taille des solutés: 0,1-1,2 nm); la nanofiltration (NF = taille des solutés: 0,5-1,5 nm);  
10 l'ultrafiltration (UF = taille des solutés: 1,2-500nm) et la microfiltration (MF = taille des solutés: 500-10000 nm).

De ces procédés de filtration sur membrane qui fonctionnent sous pression, la nanofiltration semble potentiellement le meilleur candidat pour séparer des molécules  
15 organiques de sels minéraux, c'est à dire les colorants réactifs hydrolysés des sels minéraux présents, car ni l' UF ni l'OI ne peuvent séparer des sels minéraux de molécules organiques de faibles tailles.

Ces procédés de filtration sur membrane, effectués sous pression, fonctionnent avec  
20 un montage de filtration tangentielle, où le flux d'alimentation est perpendiculaire au flux qui passe à travers la membrane. Ce fonctionnement permet d'éviter l'accumulation de matière qui augmente la résistance au transfert, par un balayage de la surface membranaire.

25 Dans ces procédés, comme dans la description de cette invention et des revendications qui l'accompagnent, une partie (perméat) seulement de la solution d'alimentation passe à travers la membrane. Le flux d'alimentation qui n'est pas passé à travers la membrane est nommé "rétentat". Le rétentat peut être collecté directement, mais dans ce cas, pour obtenir une efficacité suffisante il faut utiliser des surfaces de  
30 membrane considérables (ou répéter l'opération sur plusieurs appareils de filtration successifs). Le rétentat peut également être recyclé vers le réservoir principal ce qui est la procédure la plus courante, la plus économique et celle qui sera décrite dans cette invention.

Dans le cas de la séparation de deux solutés O et M (O étant un composé organique et M un sel minéral, ou des sels minéraux) l'efficacité du procédé de séparation est exprimée par les paramètres suivants:

5            Taux de rétention =  $\frac{([O]_{\text{alimentation}} - [O]_{\text{perméat}})}{[O]_{\text{alimentation}}} \times 100$

On utilise la même relation pour le soluté M.

10           Flux de perméat = débit de matière passant à travers la membrane / surface de la membrane. Ce flux, donné pour une pression transmembranaire (ptm) donnée, est généralement corrigé à 20°C en tenant compte de la variation de la viscosité de la solution en fonction de la température.

15           Les membranes de filtration sont chimiquement des polymères aromatiques de type polyamide réticulé qui sont déposés comme une couche mince ("peau") assurant la sélectivité, au dessus d'une couche de polymère microporeux (support), assurant la tenue mécanique, pour fournir une structure membranaire composite. Une telle structure membranaire est habituellement désignée T.F.C. (thin film composite en anglo-saxon). Les membranes de nanofiltration et osmose inverse sont disponibles  
20           auprès des fournisseurs connus de membranes d'osmose inverse et d'autres membranes, qui fonctionnent dans des procédés sous pression. On peut par exemple citer les sociétés: OSMONICS, MILLIPORE, PALL, FILMTEC.

25           Les membranes de nanofiltration et osmose inverse sont typiquement conditionnées sous forme de module. Un module de type "plan spiralé" est très souvent employé car ce type de module présente les avantages d'être compact, d'avoir une perte de charge et un volume mort faibles et d'être d'un coût abordable. C'est ce type de module qui sera utilisé dans la description de cette invention. Cependant des modules d'un autre type, avec une configuration différente comme des membranes planes, peuvent  
30           également être employés.

35           Les applications principales de la nanofiltration sont la production d'eau adoucie ou d'eau ultra pure et l'élimination sélective d'ions multivalents par rapport à des ions monovalents. Par exemple l'élimination de silice et de sulfate dans les eaux de saumure est très importante industriellement. En effet la silice dissoute, ou en suspension dans la saumure, qui alimente le procédé de fabrication du chlore par



électrolyse (en particulier le procédé avec cellule à membrane), présente un problème du fait qu'elle forme un revêtement sur la surface ou à l'intérieur du séparateur par membrane échangeuse d'ions. Dans le procédé de fabrication de chlorate de sodium, la silice si elle est présente dans la saumure d'alimentation, conduit aussi à des dépôts insolubles sur l'anode, ce qui provoque une augmentation du voltage de cellule et une usure prématurée du revêtement de l'anode.

D'autre part le sulfate est un composant commun de la saumure commerciale, et quand des opérations spécifiques ne sont pas effectuées pour l'éliminer, il entre dans le système électrolytique où il s'accumule. Avec le temps, la concentration de sulfate augmente et perturbe l'électrolyse en causant des problèmes opérationnels dus à la précipitation localisée dans les cellules d'électrolyse. Il est donc souhaitable que la concentration de sulfate ou de silice, dans la saumure concentrée, soit réduite le plus possible. C'est pourquoi des méthodes de nanofiltration ont été décrites pour remplacer les méthodes classiques de précipitation des sels nuisibles.

C'est ainsi que le brevet WO/96 33005 décrit un procédé de nanofiltration pour éliminer le sulfate, la silice et le dichromate d'une solution de saumure.

De même le brevet US 5,858,240 décrit un procédé de nanofiltration pour réduire la concentration de sulfate, de silice, de dichromate ou de phosphate dans la saumure d'alimentation du procédé de fabrication du chlore ou du procédé chlorate.

Par ailleurs la nanofiltration a été utilisée en aval de procédés industriels pour extraire certains sels minéraux contenus dans des solutions aqueuses. C'est ainsi que la thèse de Eric Gaubert (thèse) décrit la séparation de radioéléments, d'éléments non radioactifs par nanofiltration assistée par complexation en milieu fortement salin.

K. H. Ahn *et al.* décrivent l'élimination d'ions dans les eaux de rinçage de l'électrodéposition du Nickel à l'aide de nanofiltration à basse pression (14146746 PASCAL n° 99-0343865)

De même, K. Linde *et al.* décrivent la nanofiltration de solutions salines provenant de décharges (lixiviat), ce qui permet de retenir les métaux lourds qui sont des cations multivalents, comme Cd, Zn, Pb ou Cr et de rejeter les cations monovalents comme Na ou K qui sont des substances peu toxiques (desalination; n°103 (1995) 223).

On connaît également quelques exemples de séparation entre composés organiques et sels minéraux dans des solutions peu concentrées.

5 Foster *et al.* éliminent des pesticides et des dérivés organiques chlorés dans l'eau potable par nanofiltration (J. Inst. Water. Environ; 5 (1991) 466-477)

Garema *et al.* décrivent la normalisation de la qualité du lait par nanofiltration d'acides aminés sur membrane organique (le lait; 76 (1996) 267-281).

10 Trebouet *et al.* décrivent le traitement de lixiviats de décharges pour faire passer des molécules organiques de taille moyenne, au détriment de grosses molécules organiques (pas forcément biodégradables), par nanofiltration et ultrafiltration (Rev. Sc. Eau; n°3 (1993) 365-381).

15 A côté des méthodes de traitement classique d'effluents de teinturerie qui regroupe un traitement physico chimique et/ou un traitement de décoloration et/ou un traitement biologique, il existe un besoin réel d'une méthode située au cœur même du procédé de teinture permettant de recycler le chlorure de sodium concentré et l'eau d'une part et de concentrer les colorants réactifs hydrolysés d'autre part.

20 En fait il faudrait trouver un procédé permettant de recycler une solution concentrée de chlorure de sodium dans le maximum d'eau pure et de rejeter un volume minimum d'eau contenant les colorants réactifs hydrolysés et les adjuvants de teinture. Tout ceci est l'objet de la présente invention.

25

### RESUME ET DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'objet de la présente invention est de proposer un procédé innovant permettant de séparer plusieurs composés contenus dans une solution aqueuse de façon à réaliser le  
30 recyclage le plus complet possible d'un composé par rapport aux autres et de recycler la plus grande quantité d'eau possible. Plus précisément l'objet de l'invention consiste à séparer, concentrer des sels minéraux, des colorants, des adjuvants organiques solubles dans l'eau. Les colorants dont il est question sont des colorants réactifs qui, soit se fixent grâce à une liaison covalente sur la cellulose, soit s'hydrolysent et  
35 demeurent dans le bain. Il existe un très grand nombre de colorants réactifs caractérisés par la nature du groupement réactif mieux classés avec les noms suivants

comme par exemple dichlorotriazine, monochlorodifluoro-pyrimidine, dichloroquinoxaline, monochlorotriazine, vinylsulfone etc.. Les sels minéraux dont il est question sont des composés possédant le cation sodium et l'anion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Les adjuvants organiques dont il est question sont des composés à base d'acide polyacrylique partiellement neutralisés, de dispersion de cires de polyéthylène, de polymères sulfonés.

La solution aqueuse ne contenant que les sels minéraux concentrés sans colorants réactifs hydrolysés ainsi obtenue peut être ré-utilisée pour une nouvelle teinture. Il en résulte des économies d'eau, de sel marin, une simplification du traitement des autres bains par la voie classique et une réduction drastique de la salinité des effluents. L'autre partie séparée mais de faible volume et contenant les colorants réactifs hydrolysés et les produits chimiques à de fortes concentrations sera traitée aisément par la voie classique (incinération ou mise en décharge).

Dans son sens le plus large l'invention concerne un procédé de préfiltration-neutralisation-nanofiltration-osmose inverse.

#### 20 LA PREFILTRATION: ETAPE 1

Cette étape très importante a pour but d'éliminer les fibrilles de coton et autre composés de grande taille pouvant boucher les membranes en aval du procédé. La formation de ces fibrilles est inhérente à la technique de teinture par épuisement sur les machines modernes de teinture. Elle est fonction du type de matière (jersey, interlock, bouclette, etc.), de la qualité du fil à savoir la longueur moyenne des fibres et le degré de torsion. La plage de seuils de coupure envisagée varie de 10 à 200 microns, de préférence de 80 à 120 microns. Différents essais de pré-filtre ont montré que l'utilisation d'un seuil de coupure moyen de 100 microns suffisait à effectuer parfaitement cette élimination.

30

#### NEUTRALISATION: ETAPE 2

Cette étape a pour but de neutraliser les alcalis présents sous forme de carbonate essentiellement et de soude caustique avec de l'acide, de préférence l'acide chlorhydrique, afin de les transformer en chlorure de sodium et en gaz carbonique. En effet la présence d'alcalis dans l'eau du bain n'est pas acceptable durant la première

35

phase de la teinture. Nous avons montré qu'il était optimal de procéder à un bullage d'air durant la neutralisation à l'acide chlorhydrique afin d'éliminer le plus rapidement et le plus complètement possible le gaz carbonique formé. Si le pH de l'eau n'est pas assez acide et si le  $\text{CO}_2$  est présent, il se reforme du bicarbonate de sodium. La présence de ce sel dans l'eau recyclée qui est rappelons le destinée à une nouvelle teinture, va exercer un effet tampon indésirable empêchant le pH du bain d'atteindre les valeurs nécessaires à une fixation optimale des colorants et empêcher ainsi la re teinture. Il en résulterait des pertes de rendement. L'eau doit présenter les caractéristiques suivantes: - pH 5,5 - 6,0 , TAC inférieur à 15°F.

En résumé, le volume maximum d'une solution concentrée de sels minéraux de type NaCl devant être recyclé, la neutralisation acide permet (i) d'éliminer les alcalis qui pourraient nuire au rendement de la re teinture, (ii) d'améliorer le flux de perméation lors le l'étape 3 de nanofiltration, (iii) de renvoyer en tête de procédé une solution dont le pH est très voisin des solutions utilisées pour une teinture (préférentiellement 5.5-6).

### NANOFILTRATION: ETAPE 3

Pour filtrer en deux étapes on introduit une liqueur d'alimentation dans un module de filtration contenant une membrane, sous une pression positive, pour fournir une liqueur qui a traversé la membrane (perméat) et une liqueur qui est passée sans traverser la membrane (rétentat), et on recycle le rétentat vers le réservoir contenant la liqueur d'alimentation.

Le but de cette nanofiltration est, d'une part, de maintenir constante puis d'augmenter au maximum la concentration en colorant dans le rétentat et d'y diminuer le plus possible la concentration en sels minéraux; et d'autre part, d'obtenir la concentration la plus importante possible de sels minéraux, la concentration la plus faible possible de composés organiques (colorants hydrolysés, auxiliaires de teinture) et le volume maximum d'eau dans le perméat.

Les concentrations initiales des sels minéraux dans la liqueur d'alimentation sont comprises entre 30 à 100 g/l. Or l'art antérieur ne signale pas d'exemples de séparation de colorant réactif hydrolysé / sels minéraux à de fortes concentrations présents dans des solutions industrielles réelles à de fortes concentrations. En effet il a été montré que le flux diminue en moyenne d'une puissance de 10, alors que la

rétenction de sel devient très faible, quand la concentration en sel minéral augmente et atteint des valeurs de 10 à 20% en poids par volume (M. Nystrom *et al.*; J. Membrane Science, 98 (1995) 249-262).

- 5 Nous avons trouvé qu'il était possible de séparer efficacement un colorant d'un sel minéral (ou de plusieurs sels minéraux) quand le colorant appartient par exemple aux familles suivantes: trichloropyrimidine, difluoropyrimidine, difluoromonochloro-pyrimidine, monochlorotriazine, vinylsulfone, et quand les sels minéraux sont contenus à une forte concentration de 10% en poids.

10

En effet il est surprenant de ne pas avoir de bouchage des pores de la membrane par le composé organique quand la taille de ce composé est peu différente de celle du seuil de coupure de la membrane (respectivement 300 et 500 Daltons).

- 15 En outre les résultats obtenus sont inattendus car on pouvait craindre des modifications de la membrane dues à l'ionisation et à l'hydratation du polymère qui forme cette membrane, plus précisément une modification par adsorption des colorants réactifs hydrolysés sur la membrane.

- 20 En résumé les hautes performances obtenues sont surprenantes car rien ne laissait prévoir qu'on pouvait éviter un colmatage chimique et/ou physique de la membrane au vu des concentrations et des masses moléculaires des produits présents dans les effluents à traiter.

- 25 Par conséquent une telle sélectivité inattendue de la membrane, à une haute concentration en sel, offre des applications intéressantes pour concentrer les colorants et séparer les sels minéraux, tels que NaCl, contenus dans une solution aqueuse.

- 30 Le colorant est à une concentration de 0.01 à 4 g/l (avec une moyenne préférée de 2 g/l); les sels minéraux sont à une concentration de 1 à 100 g/l (avec une moyenne préférée de 70 g/l).

- 35 La troisième étape du procédé selon l'invention fonctionne à des pressions de 1 à 40 bars, de préférence à 10 bars et à des débits de circulation de 100 à 600 l/h, de préférence entre 250 et 350 l/h. Il peut être conduit à toute température désirée choisie entre 0°C et le point d'ébullition de la liqueur d'alimentation. Il est cependant limité par

le domaine de températures conseillé pour la membrane (5°C à 70°C), de préférence entre 45 et 55 °C.

5 Au pH défini dans l'étape 2 de neutralisation, la quantité de carbonates ou de bicarbonates est négligeable. Toutefois, pour les membranes et la gamme de pH étudiées, nous avons montré que le transfert des sels minéraux en aval de la membrane est très fortement réduit lorsque la charge de ces sels augmente (ions bivalents). Plus précisément, si il reste des carbonates dans la solution malgré la neutralisation, ces carbonates vont se concentrer en amont de la membrane et ne  
10 seront pas recyclés pour une ré-teinture.

Cette étape de nanofiltration peut s'effectuer en deux ou trois étapes selon la concentration et la nature du colorant réactif hydrolysé mais également de la concentration de sels. Si l'on se base sur la seule concentration en colorant réactif  
15 hydrolysé on peut proposer la classification suivante:

- très faible concentration en colorant réactif hydrolysé: étape de pré-concentration
- faible concentration en colorant réactif hydrolysé: étapes de pré-concentration - diafiltration - concentration
- forte concentration en colorant réactif hydrolysé: diafiltration - concentration

L'étape de préconcentration des colorants consiste à récupérer en aval de la membrane le maximum de sels. En effet plus la concentration en sel est grande en  
25 amont plus la quantité de sels qui passe au travers de la membrane est grande. Lorsque la concentration en colorant réactif hydrolysé devient trop importante en amont de la membrane c'est à dire lorsque le flux de perméat devient trop faible on passe à l'étape de diafiltration.

30 L'étape de diafiltration consiste à récupérer les sels en aval de la membrane tout en travaillant à concentration de colorant réactif hydrolysé constante en amont. Pour cela, on ajoute dans le réacteur principal un débit d'eau pure de valeur égale au débit de perméat. On entend par eau purifiée une eau dont la concentration en sels minéraux est telle que la conductivité n'excède pas  $1 \text{ mS.cm}^{-1}$  et exempte de colorant réactif  
35 hydrolysé. Lorsque 80 - 90% du sel est récupéré en aval de la membrane on passe à l'étape de concentration des colorants.

L'étape de concentration consiste à concentrer au maximum les colorants hydrolysés. Cette étape de concentration est stoppée lorsque le flux de perméat devient trop faible ou le colmatage trop important, plus précisément lorsque le flux de perméat est inférieur à environ  $1 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$  (environ 20% de la perméabilité initiale de la membrane) dans le cas des solutions décrites dans cette invention.

#### OSMOSE INVERSE: ETAPE 4

Cette étape n'a pas lieu d'être lorsque la concentration en colorant réactif hydrolysé à l'entrée de l'étape 3 est très faible. C'est le cas des teintures en nuances claires quelques soit la classe de colorants réactifs utilisés ou des teintures claires, moyennes voir foncées réalisées avec des colorant réactifs ayant un grand degré de fixation. En effet un étape de pré-concentration des colorants est suffisante. En revanche, à partir du moment où une diafiltration est nécessaire il faut récupérer par osmose inverse dans le perméat l'eau pure introduite durant la diafiltration et dans le rétentat une saumure contenant le plus possible de sels en provenance du bain de teinture.

Le but de l'osmose inverse est donc d'une part d'augmenter le plus possible la concentration en sels minéraux sans les dégrader et d'autre part d'obtenir l'eau la plus pure possible. Les concentrations initiales des sels minéraux dans la solution d'alimentation sont fonction de l'étape de diafiltration et sont comprises entre 5 à 70 g/l avec une moyenne préférée de 10 - 15 g/l.

Nous avons trouvé qu'il était possible de concentrer efficacement un sel minéral (ou plusieurs sels minéraux) même quand leurs concentrations étaient supérieures à 1% en poids.

Par conséquent une telle sélectivité de la membrane, à une haute concentration en sel, offre des applications intéressantes pour concentrer les sels minéraux contenus dans une solution aqueuse qui contient des sels minéraux tels que NaCl.

La quatrième étape du procédé selon l'invention fonctionne à des pressions de 1 à 80 bars, de préférence à 70 bars et à des débits de circulation de 300 à 800 l/h, de préférence à 600 l/h. Il peut être conduit à toute température désirée choisie entre 0°C et le point d'ébullition de la liqueur d'alimentation. Il est cependant limité par le domaine

de température conseillé pour la membrane (5°C à 70°C). Le pH utilisé dans le procédé selon l'invention est compris entre 5,5 et 6, fonction en fait des conditions de la deuxième étape. Les concentrations des sels minéraux récupérés dans le rétentat de l'osmose inverse sont comprises entre 30 et 80 g/l avec une moyenne de 60 g/l.

5

### ESSAI DE RETEINTURE

Ces essais de reteinture ne sont pas décrits dans le procédé mais ils le valident. Ils sont décrits dans l'ANNEXE 1. Ces essais comparatifs de reteinture ont été conduits avec une eau de laboratoire, teinture de référence et une saumure recyclée selon le procédé décrit dans le présent brevet. Quatre classes de colorants ont été essayées, il n'y a pas de différence de comportement des colorants entre les deux systèmes aqueux utilisés.

15

### SCHEMA DESCRIPTIF DU PROCEDE

#### PRESENTATION

De façon à ce que l'invention soit mieux comprise, les conditions de mise en œuvre optimales vont être décrites à l'aide d'exemples qui se réfèrent aux figures 1-4. La figure 1 est la représentation schématique du procédé complet décrit dans cette invention. Les étapes 1 et 2 sont des étapes de pré-traitement de l'effluent permettant d'effectuer les étapes 3 et 4 dans les meilleures conditions possibles. A la sortie de ces deux étapes de pré-traitement, la solution est envoyée vers les étapes 3 et 4 qui constituent le cœur de cette invention.

25

Tous les essais ont été réalisés sur des bains en provenance de teinture industrielle et non sur des bains reconstitués. Tous les essais de filtration membranaire (nanofiltration et osmose inverse) ont été réalisés avec des surfaces de membranes comprises entre 0.4 et 5 m<sup>2</sup>, de préférence 2.5 m<sup>2</sup>.

30

#### PRINCIPE

L'effluent de teinturerie est d'abord envoyé dans l'étape 1 de pré-filtration. L'objectif est d'arrêter les fibrilles de coton présentes afin d'éviter un colmatage des membranes dans les étapes 3 et 4. L'étape 2 est une étape de neutralisation des carbonates de

35



sodium présents dans la solution. Cette neutralisation s'effectue par de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à obtenir un pH entre 5.5 et 6.0. L'effluent ainsi pré-filtré et neutralisé est envoyé vers l'étape 3. Le but principal de cette étape est de séparer les sels de chlorures de sodium et de concentrer les colorants. Cette étape 3 est

5 divisée en 2:

- une étape de diafiltration où les sels minéraux sont séparés en maintenant la concentration en colorant constante par ajout d'eau purifiée.
- une étape de concentration où le colorant est concentré au maximum.

10 On entend par eau purifiée une eau dont la concentration en sels minéraux est telle que la conductivité n'excède pas  $1 \text{ mS.cm}^{-1}$  et exempte de colorant réactif hydrolysé. Au vu de son très faible volume, la solution de teinture concentrée est ensuite envoyée en décharge ou incinérée.

15 La solution de chlorure de sodium est envoyée vers l'étape 4 où elle est concentrée. La solution concentrée de chlorure de sodium est destinée à être recyclée en tête de procédé de teinturerie. La solution d'eau pure obtenue en aval de la membrane d'osmose inverse est recyclée soit vers l'étape 3 pour fournir de l'eau purifiée

20 nécessaire à la phase de diafiltration soit en tête de procédé de teinture pour fournir une eau adoucie.

#### SCHEMA DESCRIPTIF DE L'ETAPE 1 (PRE-FILTRATION)

25 L'étape 1 est uniquement constituée d'un pré-filtre en inox dont les caractéristiques sont les suivantes: matériau inox, coupure à  $100 \mu\text{m}$ . Le schéma du pré-filtre est donné par la figure 2.

Des essais sur environ 15000 litres de solutions industrielles de colorants réactifs hydrolysés n'ont montré aucun colmatage de ces préfiltres et une rétention totale des

30 fibrilles. Cette rétention est mise en évidence par la présence d'un préfiltre de sécurité de 70 micron placé en aval et ne contenant aucun fibrilles de coton.

#### SCHEMA DESCRIPTIF DE L'ETAPE 2 (NEUTRALISATION)

35 Le montage de la figure 3 relatif à l'étape 2 comprend un réservoir tampon d'une capacité de 100 litres, une palle d'agitation, une sonde pH métrique, une pompe

doseuse, un réservoir d'acide chlorhydrique et un système d'aération en fond de cuve pour envoyer de l'air. Le pH de la solution de teinture est mesuré en continu et une pompe doseuse permet d'ajuster le pH de la solution à une valeur entre 5.5 et 6.0. La quantité d'acide chlorhydrique concentré (9.05 N ou 33%) est comprise entre 5 et 35 ml/l (de préférence 20 ml/l) en fonction du type d'effluent et de la concentration en carbonates.

On constate que le remplacement du carbonate par un mélange de carbonate et de soude caustique est avantageux. Il permet de réduire fortement les quantités d'acide chlorhydrique nécessaires. Nous avons vérifié que ce mélange ne compromettait pas les conditions de la teinture. En effet le rendement final des colorants, la vitesse et l'unisson de la teinture ne sont pas affectés par cette modification. Comme on le découvrira par la suite l'acidification de l'eau (pH 5,5) offre un deuxième avantage: le flux du perméat lors de la nanofiltration est fortement amélioré.

carbonate en g/l	HCl 9.55N ou 35% en ml/l	carbonate en g/l	Soude 36°Be en ml/l	HCl 9.55N ou 35% en ml/l
20*	32	10	2	18
15	24	8	1.5	15
10	16	6	1	11
5	8	3	0.5	5.5

- \* Le comportement tinctorial des colorants réactifs dans un bain de teinture contenant 20 g/l de carbonate est le même que celui obtenu dans un bain contenant 10 g/l de carbonate de sodium plus 2ml/l de soude 36°Be. Par contre on utilisera moins d'acide chlorhydrique pour la neutralisation des bains correspondants.

### SCHEMA DESCRIPTIF DE L'ETAPE 3

Le montage de la figure 4 comprend un réservoir A en métapolyacrilate, d'une capacité de 25 litres, qui contient la solution d'alimentation provenant de l'étape 2. Ce réservoir est relié au carter de filtration D par un circuit d'alimentation 2 en inox et est régulé en température par un bain thermostaté permettant de maintenir la température constante entre 20 et 60°C. Le circuit d'alimentation 2 comprend une pompe à haute pression B à variateur et un circuit de vidange 5 avec une vanne C, situés avant la pompe B.

Le carter de filtration D, constitué d'un cylindre en verre epoxy polymérisé à chaud, contient une membrane de géométrie plan-spiralé. La membrane est de type organique en polyamide/polysulfone de surface d'échange  $2.5 \text{ m}^2$ . Cette membrane de nanofiltration est commercialisée par la société OSMONICS sous le terme générique  
5 DESAL 5. Le perméat qui passe à travers la membrane est dirigé vers le bac H.

Le rétentat est récupéré par le circuit 3 et passe à travers une vanne de réglage E pour être recyclé dans le réservoir A. Pour garder constant le volume de solution initiale et limiter le colmatage de la membrane, on rajoute éventuellement (étape de diafiltration)  
10 dans le réservoir A une quantité d'eau purifiée égale au volume du perméat éliminé. Cette eau est prélevée dans le réservoir G, maintenu à la même température T que celle du fluide qui circule en 2, et est transférée au réservoir A à l'aide de la pompe F par le circuit 4. Le choix de cet ajout éventuel d'eau s'explique par la présence ou non d'une forte concentration en colorants réactifs hydrolysés (cf. résumé et description de  
15 l'invention).

Le circuit est également équipé de capteurs de pression  $P_1$  et  $P_2$  qui permettent de mesurer la perte de charge ( $P_1 - P_2$ ) et la pression transmembranaire ( $p_{tm} = (P_1 + P_2)/2$ ) aux bornes du module membranaire. De plus, une électrode de conductimétrie placée  
20 dans le réservoir A permet de suivre en permanence la conductivité du rétentat au cours du temps.

Lorsque la conductivité dans le réservoir A atteint la valeur correspondant à la concentration minimale en sel de sodium souhaitée, on arrête la diafiltration (l'ajout  
25 d'eau à partir de G) et on poursuit l'opération de filtration qui se traduit par la diminution du poids de rétentat en A. Quand le poids de rétentat concentré en A n'est plus que  $1/10$  à  $1/40$  de la masse initiale, on arrête l'opération de filtration et on analyse les solutions. Cette plage de poids de rétentat final permet de travailler avec un flux de perméat pas trop faible c'est à dire sans colmater de manière trop importante la  
30 membrane. Au vu de son très faible volume, la solution de colorant concentrée sera traitée facilement par la voie classique (incinération ou mise en décharge). La solution de NaCl récupérée dans le réservoir H est envoyée vers l'étape 4 du procédé.

#### SCHEMA DESCRIPTIF DE L'ETAPE 4: PROCEDE D'OSMOSE INVERSE

Le montage de la figure 5 comprend un réservoir A" en métapolyacrylate, d'une capacité de 20 litres, qui contient le perméat provenant de l'étape 3. Ce réservoir est relié au carter de filtration D" par un circuit d'alimentation 2 en inox et est régulé en

5 température par un bain thermostaté permettant de maintenir la température constante entre 20 et 60°C. Le circuit d'alimentation 2 comprend une pompe à haute pression P" et un circuit de vidange 5 avec une vanne C", situés avant la pompe P".

Le carter de filtration D", constitué d'un cylindre en inox, contient une membrane de

10 géométrie plan-spiralé. La membrane est de type organique en polyamide/polysulfone de surface d'échange 2.3 m<sup>2</sup>. Cette membrane d'osmose inverse est commercialisée par la société OSMONICS sous le terme générique SC2540C.

Le circuit est également équipé de capteurs de pression P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> qui permettent de

15 mesurer la perte de charge (P<sub>1</sub>-P<sub>2</sub>) et la pression transmembranaire ( $p_{tm} = (P_1 + P_2)/2$ ), aux bornes du module membranaire. De plus, une électrode de conductimétrie placée dans le réservoir A" permet de suivre en permanence la conductivité du rétentat au cours du temps.

Le perméat qui passe à travers la membrane est recyclé vers le bac G de l'opération

20 de nanofiltration pour assurer la diafiltration ou est utilisé comme eau de production en teinture. Le rétentat est récupéré par le circuit 3 et passe à travers une vanne de réglage E" pour être recyclé dans le réservoir A".

Lorsque la conductivité dans le réservoir A" atteint la valeur correspondant à la

25 concentration maximale en sel de sodium souhaitée, on arrête la concentration. La solution de rétentat concentrée est renvoyée en tête de procédé pour faire une nouvelle teinture avec ou sans complément de sels à remettre.

Les étapes 1 et 4 peuvent fonctionner en régime permanent ou transitoire. En

30 revanche, du fait respectivement de la phase de bullage et de la phase de concentration dans les étapes 2 et 3, celles ci fonctionnent très bien en régime transitoire.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter. Pour la totalité des

35 exemples ci dessous, la préfiltration est réalisée avec un pré-filtre en inox dont les

caractéristiques sont les suivantes: matériau inox, coupure à 100 µm. Quelques exemples sont détaillés dans le texte et la totalité de ces exemples sont regroupés dans les tableaux de l'Annexe 2. Des essais de ré-teinture sont également présentés afin de montrer l'intérêt final de la présente invention sans pour autant faire partie de la dite invention.

## **ETAPE 2: EXEMPLES DE NEUTRALISATION**

### **EXEMPLE 1: (SANS BULLAGE D'AIR)**

Soit une solution synthétique représentant un bain de teinture contenant 50 g/l de chlorure de sodium et 5 g/l de carbonate de sodium. Il faut ajouter à cette solution un volume de 9.4 ml/l d'acide chlorhydrique (33%) pour obtenir un pH de 5 et un titre alcalin complet de 2.73 permettant ainsi d'avoir une concentration en  $\text{HCO}_3^-$  de 0.546 mmoles/l et en  $(\text{CO}_2)$  libre de 2.903 mmoles/l.

### **EXEMPLE 2: (INFLUENCE DU BULLAGE D'AIR)**

Soit la même solution synthétique que l'exemple 1, mais cette fois ci après avoir ajouté le même volume d'acide chlorhydrique, on envoi de l'air à l'aide d'un système d'aération. Le pH de la solution est maintenant de 7.37 et le titre alcalin complet de 2.545 permettant ainsi d'avoir une concentration en  $\text{HCO}_3^-$  de 1.018 mmoles/l et en  $(\text{CO}_2)$  libre de 0.032 mmoles/l.

### **EXEMPLE 3: (SANS BULLAGE D'AIR)**

Soit une solution synthétique représentant un bain de teinture contenant 80 g/l de chlorure de sodium et 12 g/l de carbonate de sodium. Il faut ajouter à cette solution un volume de 22 ml/l d'acide chlorhydrique (33%) pour obtenir un pH de 5 et un titre alcalin complet de 7.86 permettant ainsi d'avoir une concentration en  $\text{HCO}_3^-$  de 1.5 mmoles/l et en  $(\text{CO}_2)$  libre de 2.25 mmoles/l.

### **EXEMPLE 4: (INFLUENCE DU BULLAGE D'AIR)**

Soit la même solution synthétique que l'exemple 5, mais cette fois ci après avoir ajouté le même volume d'acide chlorhydrique, on envoi de l'air à l'aide d'un système

d'aération. Le pH de la solution est maintenant de 7.25 et le titre alcalin complet de 6.495 permettant ainsi d'avoir une concentration en  $\text{HCO}_3^-$  de 1.3 mmoles/l et en  $(\text{CO}_2)$  libre de 0.3 mmoles/l.

5

### ETAPE 3: NANOFILTRATION

#### EXEMPLE 1

Le bain à traiter provient de la teinture industrielle de 250 kilogrammes de tricot coton pur dans un rapport de bain de 1:6,5 soit un volume de 1625 litres. La recette de départ est la suivante:

15

2,565% Jaune or Drimarene K2R soit 3,93 g/l  
 2,700% Rouge Drimarene K8B soit 4,14 g/l  
 0,050% Bleu Drimarene K2RL soit 0,076 g/l  
 Adjuvant à base alcool gras ethoxylé 1 g/l  
 Chlorure de sodium 80 g/l  
 carbonate de sodium 8 g/l

20

Pour des raisons qualitatives, il n'est pas possible de vidanger une machine de teinture directement sans avoir au préalable refroidi la matière et diminuer le pH par un apport d'eau fraîche. C'est à ce stade que le bain de teinture a été prélevé pour les essais de nanofiltration. Une masse de 9000 g d'une solution correspondant au bain décrit ci dessus et contenant 61 g/l de chlorure de sodium, est pré-filtrée avec un pré-filtre de 100  $\mu\text{m}$  pour enlever les fibrilles de coton. Cette solution est ensuite neutralisée avec un volume d'acide chlorhydrique (33%) de 4.9 ml/l.

25

La solution résultante est mise dans un réservoir et est maintenue à une température de 50°C. Le débit de circulation du rétentat est réglé à 300 l/h. La pression transmembranaire est portée à 10 bars. Le perméat est collecté en continu. Un débit constamment identique d'eau distillée à 50°C est ajouté au réservoir afin de travailler à concentration de colorants hydrolysés constante: cette étape est la diafiltration.

30

La conductivité des solutions aval et amont est mesurée en continu par un conductimètre. La membrane utilisée est une membrane spiralée en polypropylène de

35

chez OSMONICS de 2.5 m<sup>2</sup> de surface filtrante et dont le seuil de coupure est compris entre 200 et 300 Da.

- 5 A la fin de l'opération de diafiltration d'une durée de 18 minutes, nous effectuons une étape de concentration (on arrête l'ajout d'eau distillée et on concentre les colorants restant dans le rétentat) d'une durée totale de 2 minutes. On récupère 39800 g de perméat avec une composition moyenne de 14 g/l de NaCl. D'autre part, il reste dans le réservoir d'alimentation 1400 g de rétentat avec une composition de 5.7 g/l de NaCl.
- 10 Le taux de rétention instantanée de NaCl varie de 0 à 27 % dans une gamme de concentration allant de 61 à 5.7 g/l. Le perméat récupéré est incolore et transparent tout au long de l'opération car le taux de rétention des colorants réactifs hydrolysés est de 99%. On récupère finalement 91 % du chlorure de sodium avec un bilan matière vérifié à la précision relative près des mesures inférieures à 1 %. Le flux de perméat
- 15 varie de 40 à 51 l/h.m<sup>2</sup> pendant la phase de diafiltration et de 51 à 39 l/h.m<sup>2</sup> pendant la phase de concentration. Le module membrane est parfaitement régénéré à la fin de la manipulation, par un simple lavage acide base à chaud.

## 20 EXEMPLE 2

- Une masse de 9477 g d'une solution correspondant au bain décrit ci dessus et contenant 61 g/l de chlorure de sodium, est pré-filtrée avec un pré-filtre de 100 µm pour enlever les fibrilles de coton. Cette solution est ensuite neutralisée avec un volume d'acide chlorhydrique (33%) de 4.9 l/l. Une opération de filtration est effectuée
- 25 dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1, à ceci près que la pression transmembranaire est portée à 20 bar. A la fin des opérations de diafiltration d'une durée de 9 minutes et de concentration des colorants d'une durée totale de 1 minute, on récupère 35509 g de perméat avec une composition moyenne de 18 g/l de NaCl. D'autre part, il reste dans le réservoir d'alimentation 4452 g de rétentat avec une
- 30 composition de 5.55 g/l de NaCl. Le taux de rétention instantanée de NaCl varie de 6 à 19 % dans une gamme de concentration allant de 61 à 5.55 g/l. Le perméat récupéré est incolore et transparent tout au long de l'opération car le taux de rétention des colorants réactifs hydrolysés est de 99%. On récupère finalement 92 % du chlorure de sodium avec un bilan matière vérifié à la précision relative près des mesures
- 35 inférieures à 1 %. Le flux de perméat varie de 49 à 55 l/h.m<sup>2</sup> pendant la phase de diafiltration et de 55 à 53 l/h.m<sup>2</sup> pendant la phase de concentration. Le module

membrane est parfaitement régénéré à la fin de la manipulation, par un simple lavage acide base à chaud.

### 5 EXEMPLE 3

Une masse de 9220 g d'une solution correspondant au bain décrit ci dessus et contenant 61 g/l de chlorure de sodium, est pré-filtrée avec un pré-filtre de 100  $\mu\text{m}$  pour enlever les fibrilles de coton. Cette solution est ensuite neutralisée avec un volume d'acide chlorhydrique (33%) de 4.9 ml/l. Une opération de filtration, est effectuée dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1, à ceci près que la pression transmembranaire est portée à 5 bar. A la fin des opérations de diafiltration d'une durée de 35 minutes et de concentration des colorants d'une durée totale de 1 minute, on récupère 50696 g de perméat avec une composition moyenne de 11.5 g/l de NaCl. D'autre part, il reste dans le réservoir d'alimentation 883 g de rétentat avec une composition de 6.14 g/l de NaCl. Le taux de rétention instantanée de NaCl varie de 0 à 40 % dans une gamme de concentration allant de 61 à 6.14 g/l. Le perméat récupéré est incolore et transparent tout au long de l'opération car le taux de rétention des colorants réactifs hydrolysés est de 99%. On récupère finalement 92 % du chlorure de sodium avec un bilan matière vérifié à la précision relative près des mesures inférieures à 10 %. Le flux de perméat varie de 18 à 28  $\text{l/h.m}^{-2}$  pendant la phase de diafiltration et de 28 à 27  $\text{l/h.m}^{-2}$  pendant la phase de concentration. Le module membrane est parfaitement régénéré à la fin de la manipulation, par un simple lavage acide base à chaud.

25

### EXEMPLE 4

Une masse de 9399 g d'une solution correspondant au bain décrit ci dessus et contenant 60 g/l de chlorure de sodium, est pré-filtrée avec un pré-filtre de 100  $\mu\text{m}$  pour enlever les fibrilles de coton. Cette solution est ensuite neutralisée avec un volume d'acide chlorhydrique (33%) de 4.9 ml/l. Une opération de filtration est effectuée dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1, à ceci près que le débit de circulation du rétentat est réglé à 100 l/h. A la fin des opérations de diafiltration d'une durée de 26 minutes et de concentration des colorants d'une durée totale de 2 minutes, on récupère 54418 g de perméat avec une composition moyenne de 10.8 g/l de NaCl. D'autre part, il reste dans le réservoir d'alimentation 1997 g de rétentat avec une composition de 5.7 g/l de NaCl. Le taux de rétention instantanée de NaCl varie de

35



5 à 25 % dans une gamme de concentration allant de 61 à 5.7 g/l. Le perméat récupéré est incolore et transparent tout au long de l'opération car le taux de rétention des colorants réactifs hydrolysés est de 99%. On récupère finalement 92 % du chlorure de sodium avec un bilan matière vérifié à la précision relative près des mesures inférieures à 5 %. Le flux de perméat varie de 40 à 53 l/h.m<sup>2</sup> pendant la phase de diafiltration et de 53 à 50 l/h.m<sup>2</sup> pendant la phase de concentration. Le module membrane est parfaitement régénéré à la fin de la manipulation, par un simple lavage acide base à chaud.

#### EXEMPLE 5

Une masse de 9467 g d'une solution correspondant au bain décrit ci dessus et contenant 61 g/l de chlorure de sodium, est pré-filtrée avec un pré-filtre de 100 µm pour enlever les fibrilles de coton. Cette solution est ensuite neutralisée avec un volume d'acide chlorhydrique (33%) de 4.9 ml/l. Une opération de filtration, est effectuée dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1, à ceci près que l'on utilise de l'eau du robinet à la place de l'eau distillée pendant la diafiltration (0.395 mS/cm). A la fin des opérations de diafiltration d'une durée de 22 minutes et de concentration des colorants d'une durée totale de 2 minutes, on récupère 54663 g de perméat avec une composition moyenne de 11 g/l de NaCl. D'autre part, il reste dans le réservoir d'alimentation 3237 g de rétentat avec une composition de 4.8 g/l de NaCl. Le taux de rétention instantanée de NaCl varie de 12 à 23 % dans une gamme de concentration allant de 61 à 4.8 g/l. Le perméat récupéré est incolore et transparent tout au long de l'opération car le taux de rétention des colorants réactifs hydrolysés est de 99%. On récupère finalement 93 % du chlorure de sodium avec un bilan matière vérifié à la précision relative près des mesures inférieures à 8 %. Le flux de perméat varie de 23 à 28 l/h.m<sup>2</sup> pendant la phase de diafiltration et de 28 à 26 l/h.m<sup>2</sup> pendant la phase de concentration. Le module membrane est parfaitement régénéré à la fin de la manipulation, par un simple lavage acide base à chaud.

## ETAPE 4: OSMOSE INVERSE

### EXEMPLE 1

Le bain à traiter provient de la teinture de 200 kilos de tricot de coton pur dans un  
 5 rapport de bain 1:8 soit un volume de 1600 litres. La recette est la suivante:

0,8 % Bleu Drimarene HFRL soit 1 g/l  
 0,312 % Rouge Drimarene HFG soit 0,39 g/l  
 0,520 % Jaune Drimarene HFR soit 0,65 g/l  
 10 Polymère sulfoné 1g/l  
 chlorure de sodium 80 g/l  
 carbonate de sodium 12 g/l

Une masse de 14 360 g d'une concentration de 25.8 g/l du perméat provenant de la  
 15 nanofiltration de ce bain de teinture est introduite dans un réservoir comme rétentat et  
 est maintenue à une température de 40°C. Le débit de circulation du rétentat est réglé  
 à 400 l/h. La pression transmembranaire est portée à 50 bars. La conductivité des  
 solutions aval et amont est mesurée en continu par un conductimètre. La membrane  
 utilisée est une membrane spiralée de chez OSMONICS de 2.5 m<sup>2</sup> de surface filtrante.  
 20 Nous effectuons une étape de concentration des sels d'une durée de 15 minutes. On  
 récupère 8178.2 g de perméat avec une composition moyenne de 2.26 g/l de NaCl.  
 D'autre part, il reste dans le réservoir d'alimentation 5 247 g avec une composition de  
 57.36 g/l de NaCl. Le taux de rétention instantané de NaCl varie de 97.57 à 86.44 %  
 dans une gamme de concentration allant de 31.75 à 57.36 g/l. On récupère 81.23 % du  
 25 chlorure de sodium avec un bilan matière vérifié à la précision relative près des  
 mesures inférieures à 14%. Le flux de perméat varie de 26 à 4.5 l/h.m<sup>2</sup>. Le module  
 membrane est parfaitement régénéré à la fin de la manipulation, par un simple lavage  
 acide base à chaud.

30

### EXEMPLE 2

Une masse de 14 439 g d'une concentration de 24.8 g/l du perméat provenant de la  
 nanofiltration de la même teinture citée dans l'exemple 1 est introduite dans un  
 réservoir comme rétentat et est maintenue à une température de 40°C. Le débit de  
 35 circulation du rétentat est réglé à 400 l/h. La pression transmembranaire est portée à  
 50 bars. La conductivité des solutions aval et amont est mesurée en continu par un

conductimètre. La membrane utilisée est une membrane spiralée de chez OSMONICS de 2.5 m<sup>2</sup> de surface filtrante mais plus serrée que la précédente. Nous effectuons une étape de concentration des sels d'une durée de 20 minutes. On récupère 7 955 g de perméat avec une composition moyenne de 1.37 g/l de NaCl. D'autre part, il reste dans le réservoir d'alimentation 5 024 g avec une composition de 57.45 g/l de NaCl. Le taux de rétention instantané de NaCl varie de 98.08 à 85.87 % dans une gamme de concentration allant de 26.88 à 57.45 g/l. On récupère 80.6 % du chlorure de sodium avec un bilan matière vérifié à la précision relative près des mesures inférieures à 19%. Le flux de perméat varie de 20.52 à 1.85 l/h.m<sup>2</sup>. Le module membrane est parfaitement régénéré à la fin de la manipulation, par un simple lavage acide base à chaud.

### EXEMPLE 3

Une masse de 14 161 g d'une concentration de 26.3 g/l du perméat provenant de la nanofiltration de la teinture citée dans l'exemple 1 est introduite dans un réservoir comme rétentat et est maintenue à une température de 40°C. Le débit de circulation du rétentat est réglé cette fois à 600 l/h. La pression transmembranaire est portée à 50 bars. La conductivité des solutions aval et amont est mesurée en continu par un conductimètre. La membrane utilisée est la même que celle de l'exemple 2. Nous effectuons une étape de concentration des sels d'une durée de 16 minutes. On récupère 7 975 g de perméat avec une composition moyenne de 1.046 g/l de NaCl. D'autre part, il reste dans le réservoir d'alimentation 5 287.4 g avec une composition de 57.98 g/l de NaCl. Le taux de rétention instantané de NaCl varie de 98.1 à 90.45 % dans une gamme de concentration allant de 29.07 à 57.97 g/l. On récupère 82.30 % du chlorure de sodium avec un bilan matière vérifié à la précision relative près des mesures inférieures à 15 %. Le flux de perméat varie de 23.16 à 2.6 l/h.m<sup>2</sup>. Le module membrane est parfaitement régénéré à la fin de la manipulation, par un simple lavage acide base à chaud. Un récapitulatif l'ensemble des essais réalisés est donné dans l'annexe 2.

**ANNEXE 1****COLORANTS RÉACTIFS - TEINTURE AVEC UNE SAUMURE RECYCLÉE**5    1)    **But de l'essai**

Vérifier qu'une saumure obtenue par préfiltration (neutralisation), nanofiltration/osmose inverse d'un bain de teinture en colorants réactifs peut être réutilisée pour une nouvelle teinture.

10    2)    **Recette bain de teinture**

0,590% Jaune Drimarène HF-R

1,400% Rouge Drimarène HF-G

0,900% Bleu marine HF-B

50 g/l sel marin

15    15 g/l carbonate de sodium

adjuvants teinture

20    -    Après la séquence de traitements suivante: préfiltration, neutralisation, nanofiltration, osmose inverse réalisée avec un bain de teinture en colorants réactifs, on récupère une saumure ayant les caractéristiques suivantes:

-    chlorure de sodium: 61 g/l  $\pm$  0,2 g/l

-    pH = 5,15

-    TAC= 6,5

25    -    On considèrera dans les essais qui suivent, que cette saumure recyclée contient 60 g/l de chlorure de sodium.

-    Un spectre IR de la saumure montre qu'elle ne contient plus d'adjuvants de teinture.

-    La saumure est incolore.

30    -    Eau labo utilisée comme référence:

-    dureté permanente 0°F

-    TAC= inférieur à 5

-    pH= 7  $\pm$  0,5

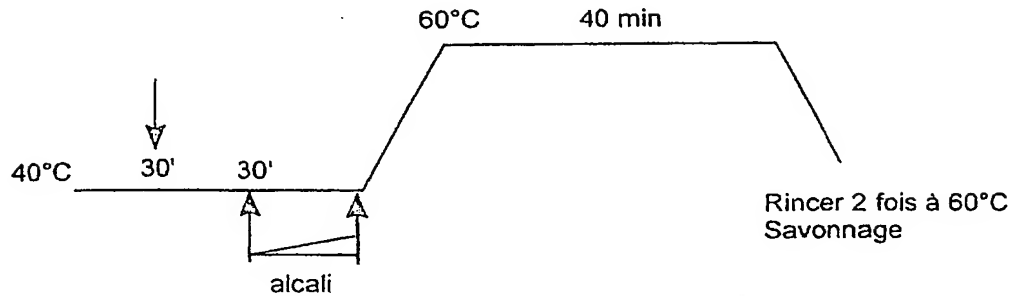
3) Reteinture avec Drimarène CL

- Matière: 15 g
- Procédé: Rapport de bain: 1:10; volume total: 150 ml

5

Avec saumure recyclée

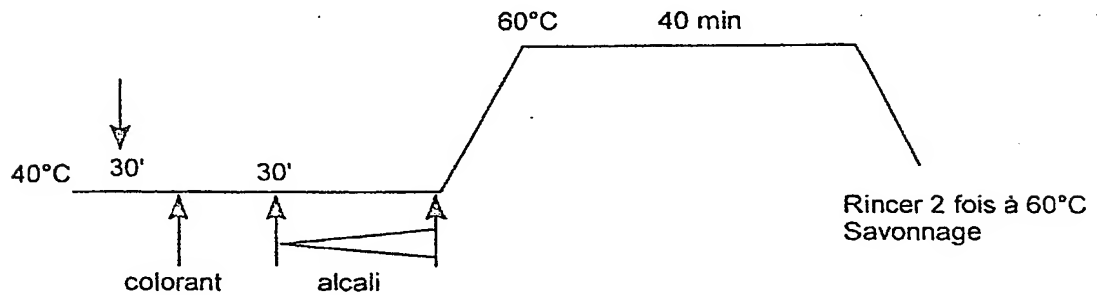
colorant



Avec eau labo

10

NaCl

a) Recettes avec 1% de Rouge Drimarène CL-5B

Avec eau labo

15

1% Rouge Drimarène CL-5B

48 g/l chlorure de sodium

7 g/l carbonate de sodium

Avec 80% saumure recyclée et 20% eau labo

1% Rouge Drimarène CL-5B

20

pas de sel

7 g/l carbonate de sodium

Dans le volume total, on récupère 48 g/l de sel en provenance de la part de saumure recyclée, quantité nécessaire pour teindre 1% de Rouge Drimarène CL-5B.

5 b) Recettes avec 3% de Rouge Drimarène CL-5B

Avec eau labo

3% Rouge Drimarène CL-5B

70 g/l chlorure de sodium

12 g/l carbonate de sodium

10 Avec 100% saumure recyclée

3% Rouge Drimarène CL-5B

10 g/l chlorure de sodium

12 g/l carbonate de sodium

15 On utilise 100% de saumure récupérée dans laquelle on rajoute 10 g/l de chlorure de sodium en vue d'atteindre la concentration de 70 g/l d'électrolyte nécessaire à la teinture de 3% de rouge Drimarène CL-5B.

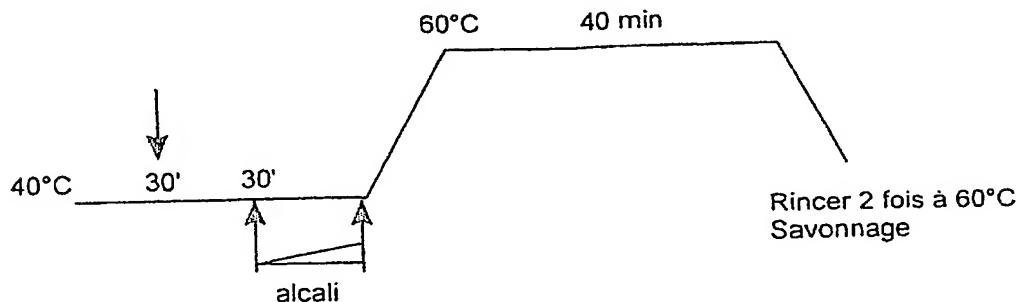
20 c) Résultats: quelque soit l'eau utilisée, pas de différence (intensité, nuance, solidités) entre les teintures réalisées avec l'eau labo ou la saumure recyclée.

4) Reteinture avec Drimarène K

- 25 - Matière: 15 g  
- Procédé: Rapport de bain: 1:10; volume total: 150 ml

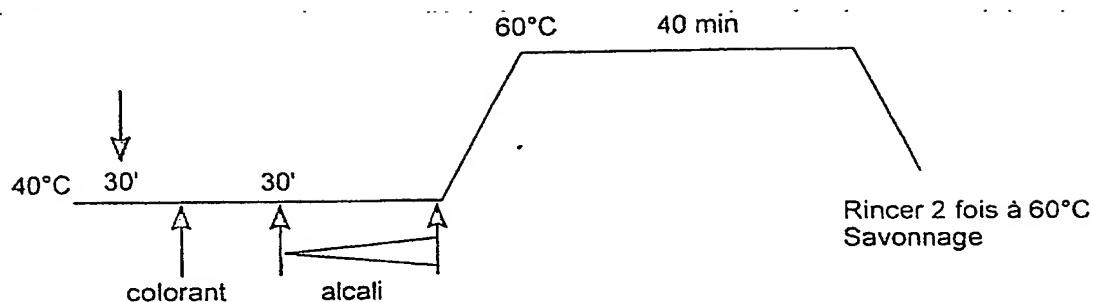
Avec saumure recyclée

colorant



Avec eau labo

NaCl



5 a) Recettes avec 4% de Rouge Drimarène K-4BL

Avec eau labo

4% Rouge Drimarène K-4BL

60 g/l chlorure de sodium

5 g/l carbonate de sodium ou 3 g/l carbonate + 0,5 ml/l NaOH 36°Bé

10 Avec 100% saumure recyclée

4% Rouge Drimarène K-4BL

pas de sel

5 g/l carbonate de sodium ou 3 g/l carbonate + 0,5 ml/l NaOH 36°Bé

15 Il est inutile de rajouter de l'électrolyte car la saumure recyclée contient déjà 60 g/l de chlorure de sodium, quantité recommandée pour teindre 4% de Rouge Drimarène K-4BL.

20 b) Résultats: pas de différence (intensité, nuance, solidités) entre les teintures réalisées avec l'eau labo ou la saumure recyclée.

5) Reteinture avec Drimarène HF

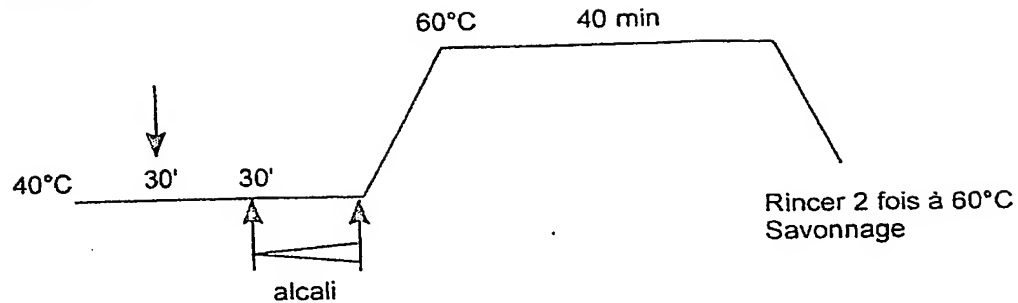
- Matière: 15 g

- Procédé: Rapport de bain: 1:10; volume total: 150 ml

25

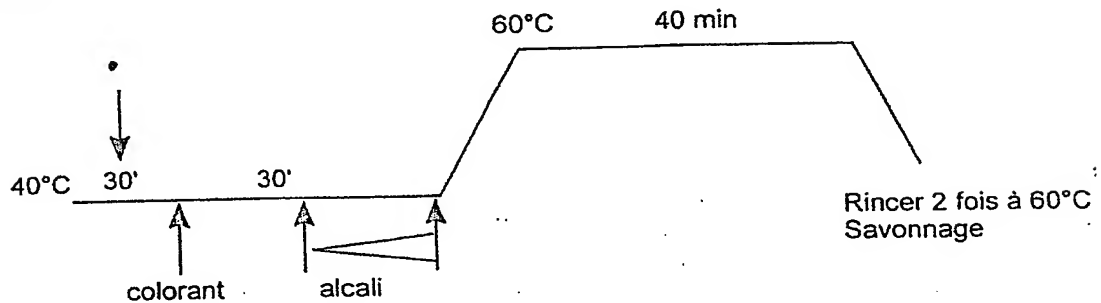
Avec saumure recyclée

colorant



Avec eau labo

NaCl



5

a) Recettes avec 2% de Rouge Dimarène HF-2B

Avec eau labo

2% Rouge Dimarène HF-2B

10

70 g/l chlorure de sodium

10 g/l carbonate de sodium ou 5 g/l carbonate + 1 ml/l NaOH 36°Bé

Avec 100% saumure recyclée

2% Rouge Dimarène HF-2B

10 g/l chlorure de sodium

15

10 g/l carbonate de sodium ou 5 g/l carbonate + 1 ml/l NaOH 36°Bé

Il faut rajouter 10 g/l d'électrolyte dans le bain de teinture contenant la saumure recyclée au lieu de 70 g/l de chlorure de sodium, quantité recommandée pour teindre 2% de Rouge Dimarène HF-2B.

20

- b) Résultats: pas de différence (intensité, nuance, solidités) entre les teintures réalisées avec l'eau labo ou la saumure recyclée.



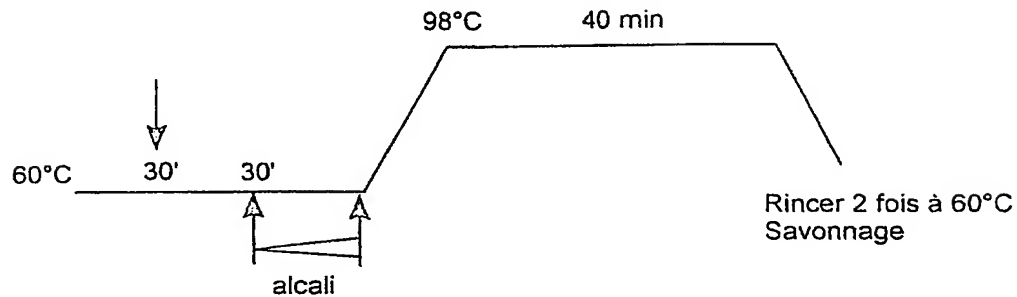
6) Reteinture avec Drimarène XN

- Matière: 15 g
- Procédé: Rapport de bain: 1:10; volume total: 150 ml

5

Avec saumure recyclée

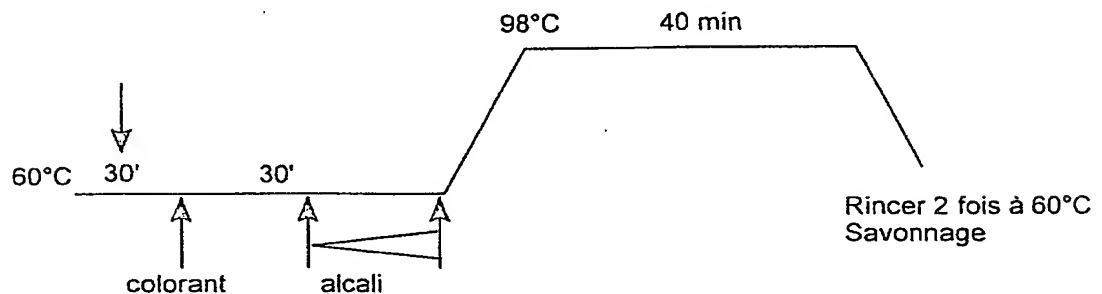
colorant



10

Avec eau labo

NaCl

a) Recettes avec 3% de Jaune Drimarène X-4RN

15

Avec eau labo

3% Jaune Drimarène X-4RN

70 g/l chlorure de sodium

15 g/l carbonate de sodium ou 8 g/l carbonate + 1,5 ml/l NaOH 36°Bé

Avec 100% saumure recyclée

20

3% Jaune X-4RN

10 g/l chlorure de sodium

15 g/l carbonate de sodium ou 8 g/l carbonate + 1,5 ml/l NaOH 36°Bé

Il faut rajouter 10 g/l d' électrolyte dans le bain de teinture contenant la saumure recyclée au lieu de 70 g/l de chlorure de sodium, quantité recommandée pour teindre 3% de Jaune Drimarène X-4RN.

- 5            b) Résultats: pas de différence (intensité, nuance, solidités) entre les teintures réalisées avec l'eau labo ou la saumure recyclée.

### CONCLUSIONS GENERALES

- 10    Les essais démontrent qu'il est possible d'utiliser une saumure récupérée à partir d'un bain de teinture industriel contenant des colorants réactifs qui a subi le traitement suivant à savoir préfiltration - neutralisation - nanofiltration - osmose inverse. Les teintures standard faites avec de l'eau dite eau labo donnent des résultats identiques à celles réalisées avec la saumure recyclée après réajustement de la quantité
- 15    d'électrolyte quand cela s'avère nécessaire. L'intensité, la tonalité, les solidités d'usage sont identiques quelque soit le type d'eau utilisé.

ANNEXE 2

N° des expériences	Remarques	Date	Caractéristiques des solutions						Etape de neutralisation			
			Nom	Vol. (l)	Composition Initiale	[NaCl] <sub>0</sub> (g/l)	Absob λ	V <sub>acide</sub> (ml) (pour 1 litre)	pH <sub>ini</sub>	pH <sub>fin</sub>	TAC	
1 Nanamax 50		17/09/01	Drimarene X/NaCl	6.23	1.130 g/l drimarene jaune X-4RN 2.435 g/l drimarene rouge X-6BN 0.568 g/l drimarene bleu X-3LR 1.500 ml/l polymere sulfoné 1.000 ml/l sandopur R3C 1.000 ml/l drimagene E-2R 80.00 g/l NaCl 20.00 g/l carbonate de sodium	75		18	10.42	7.06		
2 Nanamax 50		20/09/01	idem	6	idem	73.74		18	10.42	7		
3 Nanamax 50		26/09/01	Drimarene K/NaCl	6.25	1 g/l alcool gras ethoxylé Jaune drimarene K2R 3.93 g/l Rouge drimarene K8B 4.14 g/l Bleu drimarene K2RL 0.076 g/l 80 g/l NaCl 8 g/l carbonate de sodium	58.1		4.2	9.64	6.85		
4 Nanamax 50		28/09/01	idem	5.78	idem	62.76		5	9.57	6.9		

5		01/10/01 aucun permeat	Vinsulfone et sulfate	5.56	2.09 g/l remazol noir B 1 g/l remazol rouge RB 0.108 g/l remazol jaune RR 1.5 g/l polymere sulfoné 1 g/l sandopur R3C 1 g/l drimagen E2R 5 ml/l NaOH 30°Be 5 g/l carbonate de sodium 80 g/l sulfate de sodium		6.8	12	6.77	
6		02/10/01 pallifiltron permeat rose	idem	9.87	idem	85	6.4	11.99	7.05	
7		02/10/01 osmonics GE rien ne passe	idem	10	idem	85	7	12	7	
8		09/10/01 osmonics desal 5 DL	Drimarene K/NaCl	9.93	1 g/l alcool gras ethoxylé Jaune drimarene K2R 3.93 g/l Rouge drimarene K8B 4.14 g/l Bleu drimarene K2RL 0.076 g/l 80 g/l NaCl 8 g/l carbonate de sodium	60.83	4.6	9.62	7.05	
9		10/10/01	idem	9.59	idem	56	4.4	9.52	7.1	

10	11/10/01	Drimarene X/NaCl	5.82	1.130 g/l drimarene jaune X-4RN 2.435 g/l drimarene rouge X-6BN 0.568 g/l drimarene bleu X-3LR 1.500 ml/l polymere sulfoné 1.000 ml/l sandopur R3C 1.000 ml/l drimagene E-2R 80.00 g/l NaCl 20.00 g/l carbonate de sodium	70.1	19.4	10.42	7	
11	12/10/01	Drimarene K/NaCl	9.22	1 g/l alcool gras ethoxylé Jaune drimarene K2R 3.93 g/l Rouge drimarene K8B 4.14 g/l Bleu drimarene K2RL 0.076 g/l 80 g/l NaCl 8 g/l carbonate de sodium	61.82	5	9.6	7.06	
12	17/10/01	Drimarene K/NaCl	10	Idem	60	5.07	9.6	7.08	
13	17/10/01 mauvaise diafiltration	Idem	10	Idem	59.67	5.3	9.61	7.09	
14	18/10/01 eau du robinet	Idem	9.47	Idem	61.7	5.2	9.62	6.96	
15	24/10/01	Idem	9.57	Idem	71.46	5.2	9.62	7.04	

16		26/10/01	Drimarene HF/NaCl	10.1	Jaune drimarene HFR 0.09 g/l Rouge drimarene HFG 0.59 g/l Bleu drimarene HFR 0.80 g/l Drimarene E2R 1 g/l 65 g/l NaCl 10 g/l carbonate de sodium	65.97		7.3	10.46	7.03	
17		07/11/01	idem	20.46	idem	63		7.2	10.41	7.08	
18		09/11/01	idem	19.29	idem	67		7.2	10.42	7	
19	perméat jaune	20/03/02	Drimarene SN/NaCl	9.7	0.3% alcool gras ethoxylé 15 g/l noir drimarene SN 150 poudre 100 g/l NaCl 3 g/l carbonate de sodium 4 g/l NaOH 30.5%	92		6.08	11.35	5.88	
20		21/03/02	Drimarene K/NaCl	9.62	Orange drimarene KGL 1.09 g/l Rouge drimarene K88 CDG 0.58 g/l Bleu drimarene K2LR CDG 0.89 g/l 60 g/l NaCl 5 g/l carbonate de sodium	47		7.69	9.57	5.84	
21		22/03/02	Drimarene SN/NaCl	9.7	0.3% alcool gras ethoxylé 15 g/l noir drimarene SN 150 poudre 100 g/l NaCl 3 g/l carbonate de sodium 4 g/l NaOH 30.5%	90.5		4.92	11.25	5.75	

22	Pré-concentration pour récupérer le maximum de sels	08/04/02	Drimarene HF/NaCl	300	1 g/l bleu drimarene HF RL 0.39 g/l rouge drimarene HFG 0.65 g/l jaune drimarene HFR 80 g/l NaCl 12 g/l carbonate de sodium	81.5		9.69	9.45	6.15	
23	eau distillée	08/04/02	Drimarene HF/NaCl Pré-concentrée	25	idem	79.6		idem	idem	idem	
24	eau distillée	22/05/02	Drimarene HF/NaCl Pré-concentrée	15	idem	77	2.075 0.015 7.8 (609.5)	idem	idem	idem	
25	eau ultrafiltrée	24/05/02	idem	15	idem	80.37	0.42 0 1.16 (609.5)	idem	idem	idem	
26	eau distillée	28/05/02	idem	25	idem	80.85	0.18 0 0.425 (609.5)	idem	idem	idem	
27	Eau ultrafiltrée	30/05/02	idem	15	idem	83.13	2.11 0 7.96 (609.5)	idem	idem	idem	

28	Eau du robinet	30/05/02	idem	15	idem	81.45	0.467 0 1.524 (609.5)	idem	Idem	idem	
29		10/06/02	Drimarene HF/NaCl	150	0.79 g/l jaune drimarene HFR 1.86 g/l rouge drimarene HFG 1.25 g/l bleu marine drimarene HFB 50 g/l NaCl 15 g/l carbonate de soude	51.56			4.6	4.6	
30	Pré- concentratio n pour récupérer le maximum de sel	11/06/02	Drimarene K/NaCl	300	1.33 g/l jaune drimarene K2R cdg 2.6 g/l rouge drimarene K8B cdg 50 g/l NaCl 5 g/l carbonate de soude	44	0.279 0 1.598 (517)		4.6	4.6	
31		13/06/02	Drimarene K/NaCl	25	1.000% jaune drimarene K2R cdg 1.950% rouge drimarene K8B cdg 50 g/l NaCl 5 g/l carbonate de soude concentrée	45			3.9	3.9	



32	Perméal de cette solution obtenu après Diafiltration et concentratio n de cette teinture pré- concentrée	20/06/02	Drimarene HF/NaCl	14.36	1 g/l bleu drimarene HF RL 0.39 g/l rouge drimarene HFG 0.65 g/l jaune drimarene HFR 80 g/l NaCl 12 g/l carbonate de sodium	25.8						
33	Membrane AD2540FF	02/07/02	idem	14.439	idem	24.78						
34	Membrane AD2540FF	03/07/02	idem	14.161	idem	26.3						

- TC: Teinture Concentrée
- SC: Saumure Concentrée
- S: Saumure
- 5 ◦ EP: Eau Purifiée

\* signifie un renvoi en bas de page

l signifie que le chiffre qui n'est pas entre parenthèses est un volume

g/l signifie que le chiffre qui est entre parenthèses est une concentration

10

Dans le cas de la nanofiltration, la teinture concentrée est la solution aqueuse contenant les colorants réactifs hydrolysés, les adjuvants et les sels minéraux qui ne sont pas passés à travers la membrane. La concentration en g/l est la concentration en sels minéraux restants.

15

La saumure concentrée est la solution aqueuse contenant une TRES forte concentration en sels minéraux que l'on obtient en aval de la membrane lorsque l'on effectue une étape de pré concentration (avant une étape de diafiltration-concentration) ou une étape de concentration seule.

20

La saumure est la solution aqueuse contenant une forte concentration en sels minéraux que l'on obtient en aval de la membrane lorsque l'on effectue une étape de diafiltration suivie d'une étape de concentration.

25

Dans le cas de l'osmose inverse, la saumure est la solution aqueuse qui reste en amont de la membrane et l'eau purifiée est la solution aqueuse qui est passée à travers la membrane. Dans les deux cas, la concentration est la concentration en sels minéraux.

N° des expériences	Etape de nanofiltration								Etape d'osmose inverse			
	Pre concentration	Diafiltration	Concentration	TC* l (g/l)	SC* l (g/l)	S* l (g/l)L	Rt (Teint) %	%NaCl	Osmose Inverse	SC g/l	EP g/l	%NaCl
1	non	Oui P=20bar T=50°C Q=400 l/h	oui	(1.98)		42.26 (12.46)	99.33		non			
2	non	Oui P=21bar T=20°C Q=400 l/h	oui	(25.08)		21.56 (18.36)	99.33		non			
3	non	Oui P=20bar T=45°C Q=380 l/h	Non	(7.59)		8.87 (21.69)	99.21		non			



11	non	Oui P=5bar T=50°C Q=350 l/h	oui	0.88 (6.14)		50.69 (11.5)	99.21	99.01	non				
12	non	Oui P=10bar T=50°C Q=100 l/h	oui	1.99 (5.7)		54.42 (10.8)	99.21	97.88	non				
13	non	Oui P=20bar T=50°C Q=300 l/h	oui	4.45 (5.55)		35.5 (18)	99.21	95.83	non				
14	non	Oui P=10bar T=50°C Q=400 l/h	oui	3.23 (4.8)		54.66 (11)	99.21	98.61	non				
15	non	Oui P=10bar T=50°C Q=330 l/h	oui	1.68 (8.03)		47.72 (11.65)	99.21	98.02	non				

16	non	Oui P=10bar T=50°C Q=350 l/h	oui	1.11 (5.66)		48.6 (12.67)	100	99.05	non				
17	Oui P=10bar T=50°C Q=350 l/h	non	non	1.732 (76.49)	15.545 (68.73)		100	91.27	non				
18	Oui P=10bar T=50°C Q=350 l/h	non	non	1.91 (75.15)	16 (67.74)		100	90.19	non				
19	non	Oui P=10bar T=50°C Q=300 l/h	oui	2.18 (19.39)		16.77	/	95.22	non				
20	non	Oui P=10bar T=50°C Q=300 l/h	oui	2.18 (4.2)		45.29 (9.22)	99.21	97.94	non				

21	non	Oui P=10bar T=50°C Q=300 l/h	oui	3.1 (4.47)		52.49 (17.19)	/	98.42	non				
22	Oui P=20bar T=40°C Q=350 l/h	non	non	119.63 (81.51)	183 (76.78)		100	58.05	non				
23		Oui P=20bar T=50°C Q=400 l/h	oui	1.68 (12.73)		32.86 (18.52)	100	99.05	non				
24		Oui P=20bar T=50°C Q=300 l/h	Oui	2.5 (13.35)		45.53 (25.62)	100	98.1	non				
25		Oui P=20bar T=50°C Q=300 l/h	oui	3.1218 (7.71)		61.181 (20.3)	100	98.21	non				

26	Oui P=20bar T=50°C Q=100 l/h	Oui	1.582 (9.75)		83.79 (26.13)	100	99.31	non				
27	Oui P=20bar T=50°C Q=400 l/h	oui	2.075 (7.94)		60 (21.33)	100	98.72	non				
28	Oui P=20bar T=50°C Q=400 l/h	oui	2.17 (9.96)		58.55 (20.89)	100	98.51	non				
29	Oui P=20bar T=45°C Q=400 l/h	non	3.059 (67.2)	145.62 (62.77)		100	97.56	non				
30	Oui P=20bar T=50°C Q=400 l/h	Non	95 (53.64)	223.128 (54.78)		99.21	66.11	non				



31		Oui P=20bar T=50°C Q=400 l/h	oui	2.91 (3.44)		75.276 (13)	99.21	98.96	non				
32									Oui P=50bar T=38/45°C Q=400 l/h	5.247 (57.36)	8.178 (12.26)	22.54	
33									Oui P=50bar T=38/45°C Q=400 l/h	5.024 (57.44)	7.955 (11.37)	19.46	
34									Oui P=50bar T=38/45°C Q=600 l/h	5.28 (57.97)	7.975 (11.046)	19.94	

Rt (Teint): Taux de rétention de la teinture. Le taux de rétention est défini par  $Rt = (1 - Cp/Co) \cdot 100$

Cp/Co: Rapport des concentrations dans le perméat et dans la solution en amont de la membrane mesuré par absorbance

**TABLE:** Colorants utilisés

Colorant	famille
Bleu Drimarene HFB	DFP
Bleu Drimarene HFG	DFP
Bleu Drimarene HFRL	DFP
Bleu Drimarene K2RL	DFP
Bleu Drimarene X-3LR	TCLP
Jaune Drimarene X-4RN	TCLP
Jaune Drimarene HF-R	DFP
Jaune Drimarene K2R	DFP
Noir Drimarene SN 150	VS
Orange Drimarene KGL	DFP
Remazol jaune RR	VS
Remazol noir B	VS
Remazol rouge RB	VS
Rouge Drimarene CL-5B	bireactive VS-MCT
Rouge Drimarene HF-2B	DFP
Rouge Drimarene HF-G	DFP
Rouge Drimarene K-4BL	DFP
Rouge Drimarene K8B	DFP
Rouge Drimarene X-6BN	TCLP

DFP = difluoropyrimidine

5 TCLP = trichloropyrimidine

MCT = monochlorotriazine

VS = vinylsulfone

Drimagene E2R est un produit chimique de teinture, un dérivé sulfoné aromatique.

10 Sandopur R3C est un produit chimique de teinture, un copolymère d'acides carboxyliques partiellement neutralisés

REVENDICATIONS

1. Procédé pour le traitement des bains de teinture par épuisement de fibres  
5 cellulosiques avec des colorants réactifs comprenant de préférence une  
préfiltration, puis une neutralisation, puis une nanofiltration et puis une osmose  
inverse.
2. Procédé selon la revendication 1 qui est caractérisé en ce que les bains de  
10 teinture sont des bains industriels et qu'ils contiennent des colorants réactifs  
hydrolysés qui appartiennent de préférence aux familles trichloropyrimidine,  
difluoropyrimidine, difluoromonochloropyrimidine, monochlorotriazine et  
vinylsulfone.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 qui est caractérisé en ce que la  
préfiltration est faite avec un filtre dont la membrane a un seuil de coupure  
préféré entre 80 et 120 microns.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3 qui est caractérisé en ce que la  
20 neutralisation est faite avec de l'acide, de préférence l'acide chlorhydrique, en  
présence ou non d'un bullage d'air.
5. Procédé selon les revendications 1 à 4 qui est caractérisé en ce que pendant la  
nanofiltration on sépare dans une solution aqueuse d'une part des sels minéraux  
25 présents à de fortes concentrations, d'autre part des colorants réactifs hydrolysés  
ayant des masses voisines du seuil de coupure de la membrane.
6. Procédé selon la revendication 5 qui est caractérisé en ce que l'on introduit en  
30 continu une liqueur d'alimentation dans un module de filtration contenant une  
membrane de nanofiltration sous une pression positive pour fournir une liqueur  
qui a traversé la membrane (perméat) et une liqueur qui a transité sans traverser  
la membrane (rétentat), le rétentat étant en permanence dirigé vers le réservoir  
d'alimentation.
- 35 7. Procédé selon la revendication 5 qui est caractérisé en ce que pendant la  
nanofiltration on concentre des colorants réactifs hydrolysés en amont de la

REVENDICATIONS

1. Procédé pour le traitement des bains de teinture par épuisement de fibres  
5 cellulosiques avec des colorants réactifs comprenant une préfiltration, puis une  
neutralisation, puis une nanofiltration et puis une osmose inverse.
2. Procédé selon la revendication 1 qui est caractérisé en ce que les bains de  
teinture sont des bains industriels et qu'ils contiennent des colorants réactifs  
10 hydrolysés qui appartiennent de préférence aux familles trichloropyrimidine,  
difluoropyrimidine, difluoromonochloropyrimidine, monochlorotriazine et  
vinylsulfone.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 qui est caractérisé en ce que la  
15 préfiltration est faite avec un filtre dont la membrane a un seuil de coupure  
préférée entre 80 et 120 microns.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3 qui est caractérisé en ce que la  
neutralisation est faite avec de l'acide, de préférence l'acide chlorhydrique, en  
20 présence ou non d'un bullage d'air.
5. Procédé selon les revendications 1 à 4 qui est caractérisé en ce que pendant la  
nanofiltration on sépare dans une solution aqueuse d'une part des sels minéraux  
présents à de fortes concentrations, d'autre part des colorants réactifs hydrolysés  
25 ayant des masses voisines du seuil de coupure de la membrane.
6. Procédé selon la revendication 5 qui est caractérisé en ce que l'on introduit en  
continu une liqueur d'alimentation dans un module de filtration contenant une  
membrane de nanofiltration sous une pression positive pour fournir une liqueur  
30 qui a traversé la membrane (perméat) et une liqueur qui a transité sans traverser  
la membrane (rétentat); le rétentat étant en permanence dirigé vers le réservoir  
d'alimentation.
7. Procédé selon la revendication 5 qui est caractérisé en ce que pendant la  
35 nanofiltration on concentre des colorants réactifs hydrolysés en amont de la

membrane et on élimine des sels minéraux au travers de la membrane par une phase de concentration.

- 5 8. Procédé selon la revendication 5 qui est caractérisé en ce que pendant la nanofiltration on maintient constante la concentration de colorants réactifs hydrolysés en amont de la membrane par ajout d'eau pure et on élimine des sels minéraux au travers de la membrane par une phase de diafiltration.
- 10 9. Procédé selon la revendication 5 qui est caractérisé en ce que l'étape de nanofiltration peut fonctionner
  - (i) en une seule phase (concentration),
  - (ii) en deux phases (diafiltration-concentration), où
  - (iii) en trois phases (concentration-diafiltration-concentration),de préférence en trois phases.
- 15 10. Procédé selon la revendication 5 qui est caractérisé en ce que la concentration initiale en sels minéraux est comprise entre 30 et 100 g/l.
- 20 11. Procédé selon les revendications 1 à 10 qui est caractérisé en ce que dans la phase de l'osmose inverse la liqueur d'alimentation a une concentration initiale en sels minéraux comprise entre 5 et 70 g/l , de préférence entre 10 et 15 g/l.
- 25 12. Procédé selon les revendications 1 à 10 qui est caractérisé en ce que le rétentat de l'osmose inverse est constitué d'eau pure contenant des sels minéraux concentrés entre 3 et 8 % en poids, sans résidus colorés, à un pH compris de préférence entre 5.5 et 6 et qu'il peut être réutilisé en teinture.

membrane et on élimine des sels minéraux au travers de la membrane par une phase de concentration.

- 5 8. Procédé selon la revendication 5 qui est caractérisé en ce que pendant la nanofiltration on maintient constante la concentration de colorants réactifs hydrolysés en amont de la membrane par ajout d'eau pure et on élimine des sels minéraux au travers de la membrane par une phase de diafiltration.
- 10 9. Procédé selon la revendication 5 qui est caractérisé en ce que l'étape de nanofiltration peut fonctionner  
(i) en une seule phase (concentration),  
(ii) en deux phases (diafiltration-concentration), où  
(iii) en trois phases (concentration-diafiltration-concentration),  
de préférence en trois phases.
- 15 10. Procédé selon la revendication 5 qui est caractérisé en ce que la concentration initiale en sels minéraux est comprise entre 30 et 100 g/l.
- 20 11. Procédé selon les revendications 1 à 10 qui est caractérisé en ce que dans la phase de l'osmose inverse la liqueur d'alimentation a une concentration initiale en sels minéraux comprise entre 5 et 70 g/l , de préférence entre 10 et 15 g/l.
- 25 12. Procédé selon les revendications 1 à 10 qui est caractérisé en ce que le rétentat de l'osmose inverse est constitué d'eau pure contenant des sels minéraux concentrés entre 3 et 8 % en poids, sans résidus colorés, à un pH compris de préférence entre 5.5 et 6 et qu'il peut être réutilisé en teinture.

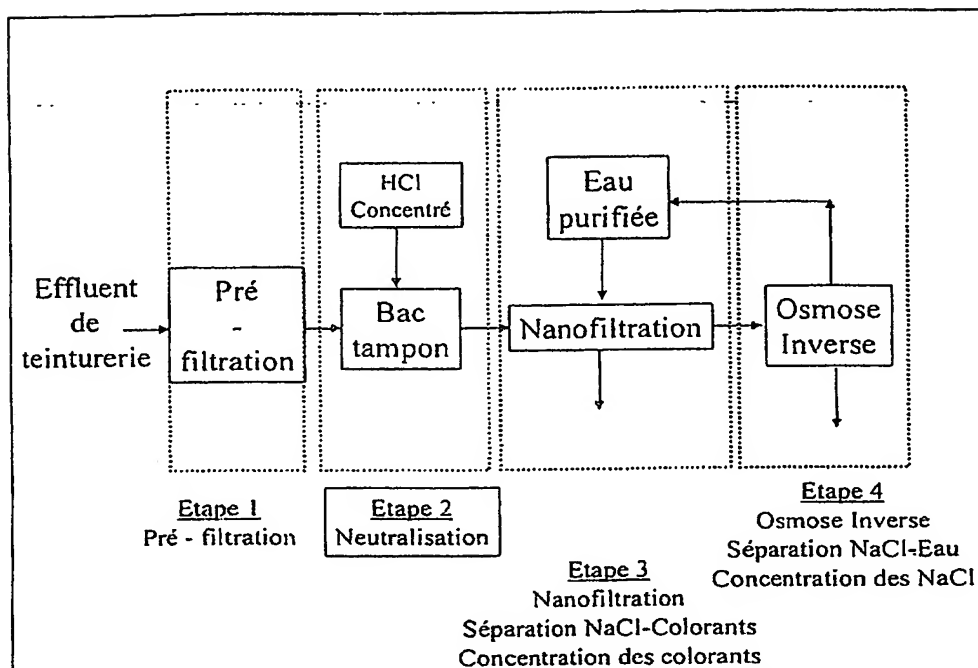


Figure 1

5

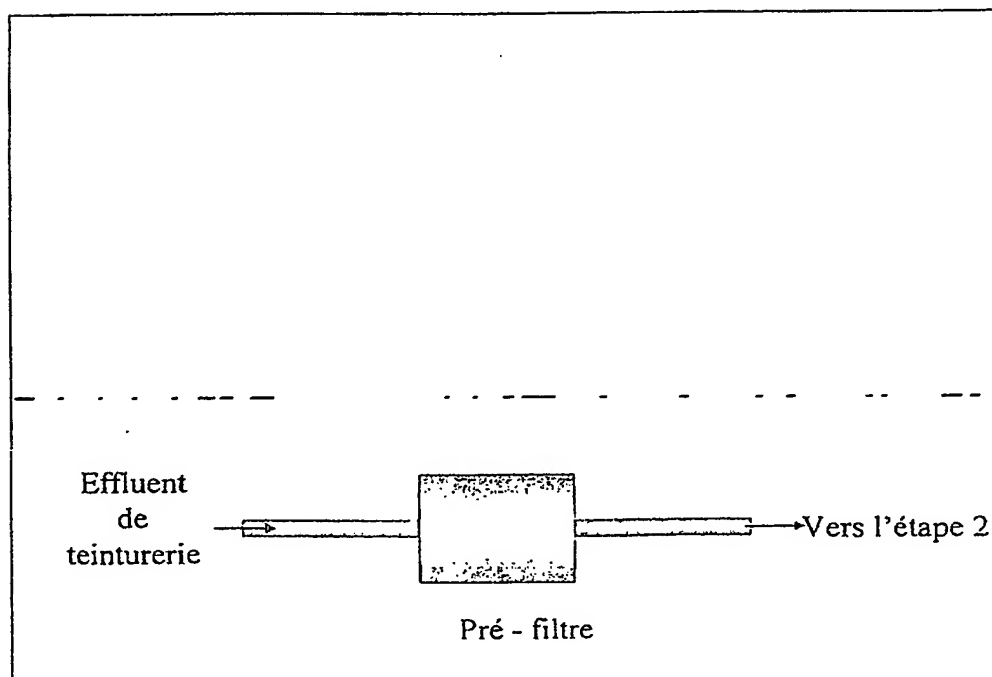


Figure 2

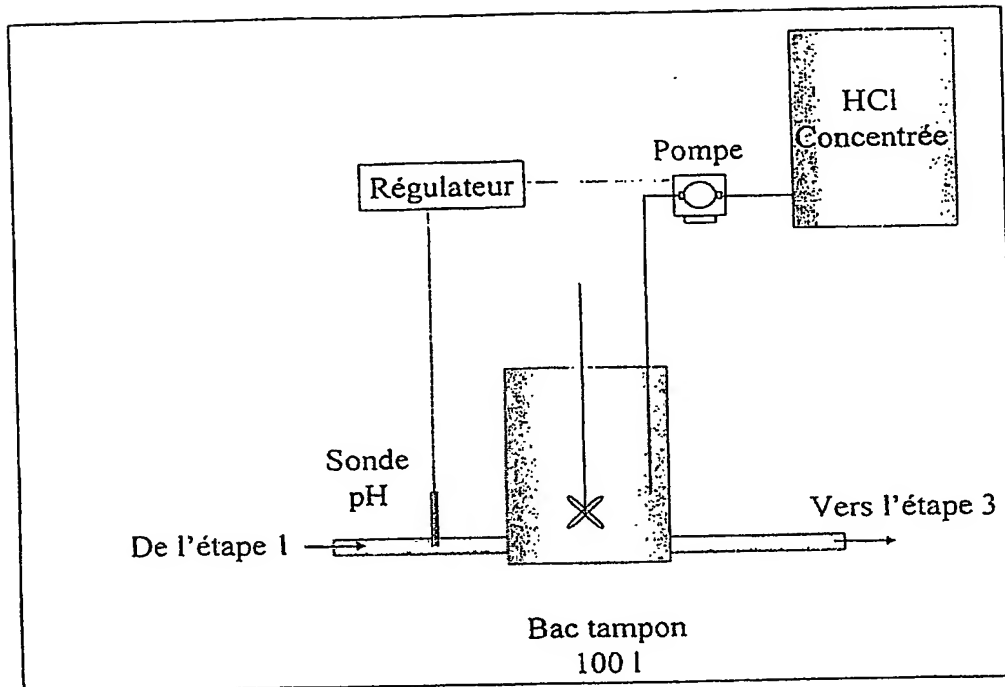


Figure 3

5

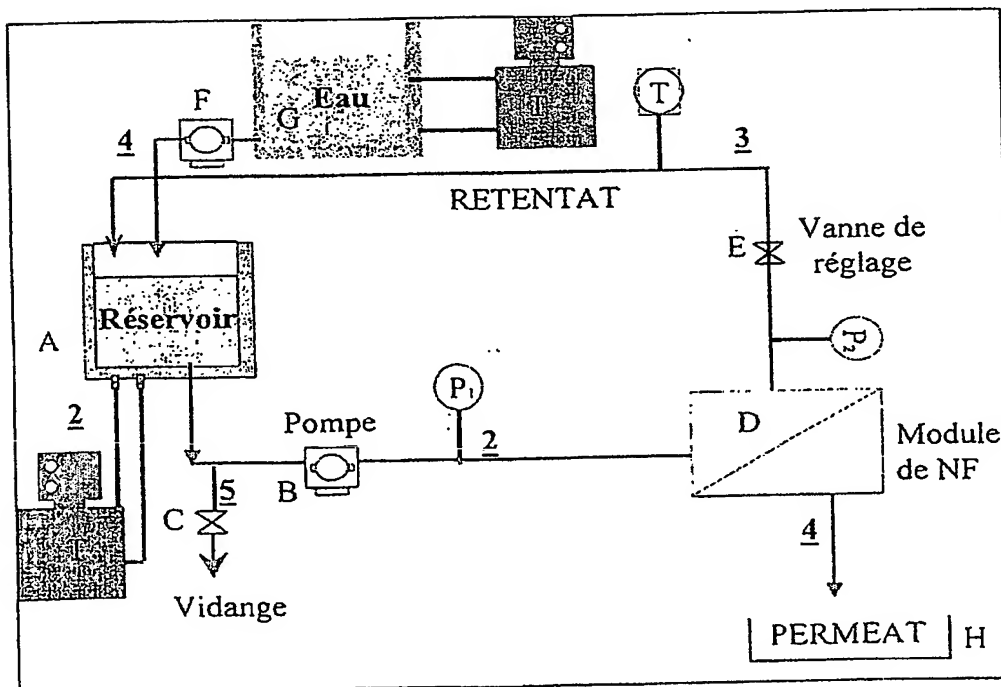


Figure 4



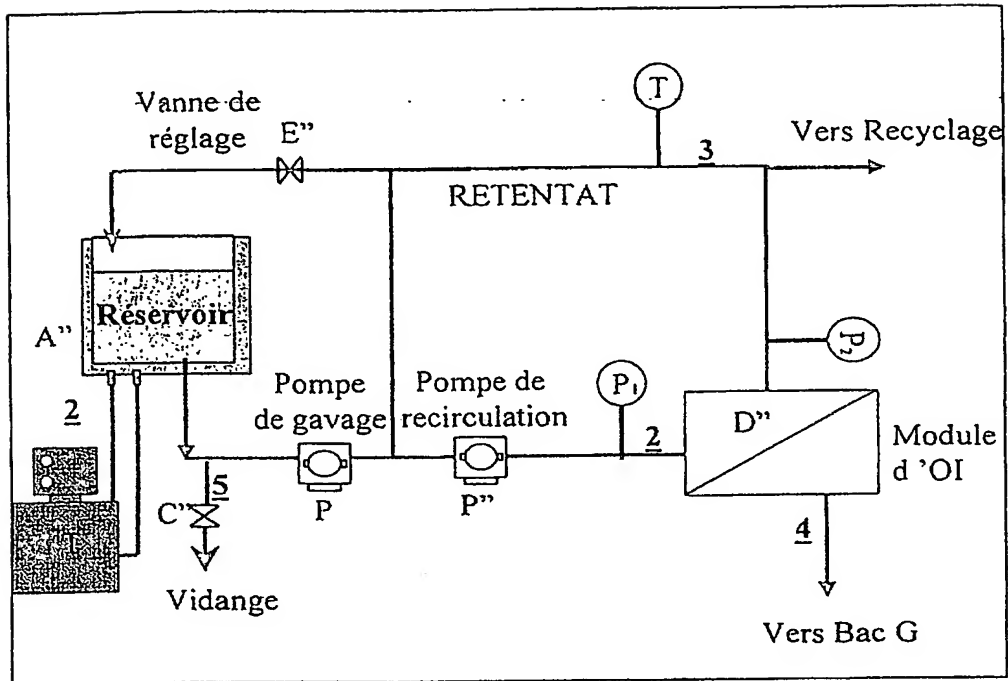


Figure 5



reçue le 03/10/02

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08


Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° . 1 / 2 . .

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260392

Vos références pour ce dossier (facultatif)		Clariant Inter. et al. 10231/2	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02.11.363	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
Traitement des bains de teinture par un procédé membranaire en vue de la réutilisation de l'eau et du NaCl dans le procédé.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : 1) CLARIANT INTERNATIONAL LTD Société de droit suisse ayant son siège social : Rothausstrasse 61, 4132 MUTTENZ, Suisse 2) UNIVERSITE AIX-MARSEILLE - Etablissement public national Laboratoire d'Etudes et d'Applications de Procédés Séparatifs, Service 512 Faculté des Sciences et techniques de Saint Jérôme Ayant son siège social : Avenue Escadrille Normandie-Niemen 13397 MARSEILLE CEDEX 20, France			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		GOLDER	
Prénoms		Manuel	
Adresse	Rue	Schlüsselgässli 9	
	Code postal et ville	4123	Allschwil, Suisse
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		MAISSEU	
Prénoms		Michel	
Adresse	Rue	213 Rue de Bale	
	Code postal et ville	68100	MULHOUSE, France
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		ALLEGRE	
Prénoms		Carine	
Adresse	Rue	5 Chemin de la Douane, Villa Lou Pantai	
	Code postal et ville	13260	CASSIS, France
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		PARIS le 13 septembre 2002	
 LEPEUDRY Thérèse n° 92-1152		ARMENGAUD Jeune CABINET LEPEUDRY 43, rue de la Brèche aux loups 75012 PARIS	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg


75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .2./2..  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W 260999

Vos références pour ce dossier (facultatif)		Clariant Inter. et al. 10231/2	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02.11.363	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
<p>Traitement des bains de teinture par un procédé membranaire en vue de la réutilisation de l'eau et du NaCl dans le procédé.</p>			
<p>LE(S) DEMANDEUR(S) : 1) CLARIANT INTERNATIONAL LTD Société de droit suisse ayant son siège social : Rothausstrasse 61, 4132 MUTTENZ, Suisse 2) UNIVERSITE AIX-MARSEILLE - Etablissement public national Laboratoire d'Etudes et d'Applications de Procédés Séparatifs, Service 512 Faculté des Sciences et techniques de Saint Jérôme Ayant son siège social : Avenue Escadrille Normandie-Niemen 13397 MARSEILLE CEDEX 20, France</p>			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		MOULIN	
Prénoms		Philippe	
Adresse	Rue	Résidence la Batarelle Haute, Batiment E1	
	Code postal et ville	13013 MARSEILLE, France	
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		CHARBIT	
Prénoms		Françoise	
Adresse	Rue	LES Restanques 23	
	Code postal et ville	13320 BOUC BEL AIR, France	
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		<p>PARIS le 13 septembre 2002</p> <p> LEPEUDRY Thérèse -</p> <p>ARMENGAUD Jeune CABINET LEPEUDRY 43, rue de la Brèche aux loups 75012 PARIS</p>	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**